

Copolymer additive used to improve melt spinning properties of polyethylene terephthalate

Patent number: DE19733799
Publication date: 1999-02-11
Inventor: CZIOLEK JOACHIM DR (DE); SCHWIND HELMUT DR (DE); DORN KLAUS DR (DE); KEMPF PETER (DE); JANAS WOLFGANG (DE); WANDEL DIETMAR (DE); KLEIN ALEXANDER DR (DE); SCHUMANN HEINZ-DIETER DR (DE); THIELE ULRICH DR (DE)
Applicant: DEGUSSA (DE); ZIMMER AG (DE)
Classification:
- **International:** D01F6/92; D01F1/02; C08K5/10; C08K5/092; C08K5/02; C08K5/03; C08K5/06; C08F220/14; C08F222/04; C08F222/40
- **European:** C08F222/40, C08F220/14, C08F222/04, D01F6/92
Application number: DE19971033799 19970805
Priority number(s): DE19971033799 19970805

Abstract of DE19733799

Use is claimed of a copolymer as additive at 0.1-5 wt.% to improve the melt spinning properties of polyethylene terephthalate, the copolymer being obtained by copolymerisation of (i) 30-90 wt.% Me methacrylate (MMA); (ii) 1-70 wt.% maleic or maleimide monomer of formula (I); and (iii) 0-50 wt.% comonomer which is alpha -Me styrene, vinyl acetate, a (meth)acrylic ester other than (i), vinyl(idene) chloride, styrene, halo-substituted styrene, a vinyl- or isopropenyl-ether or a diene. In (I), X = -O- or -NR<1>-; R<1> = H, 1-8C alkyl, 3-8C cycloalkyl or 5-7C aryl; and R<2> = H or Me.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**

⑩ **DE 197 33 799 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
D 01 F 6/92

D 01 F 1/02
C 08 K 5/10
C 08 K 5/092
C 08 K 5/02
C 08 K 5/03
C 08 K 5/06
C 08 F 220/14
C 08 F 222/04
C 08 F 222/40

②1 Aktenzeichen: 197 33 799.6
②2 Anmeldetag: 5. 8. 97
④3 Offenlegungstag: 11. 2. 99

DE 197 33 799 A 1

⑦1 Anmelder:

Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE; Degussa AG,
60311 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:

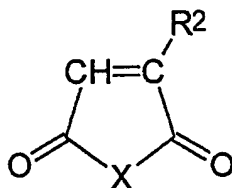
Schwind, Helmut, Dr., 63457 Hanau, DE; Janas,
Wolfgang, 63826 Geiselbach, DE; Dorn, Klaus, Dr.,
63457 Hanau, DE; Kempf, Peter, 63517 Rodenbach,
DE; Wandel, Dietmar, 63456 Hanau, DE; Cziollek,
Joachim, Dr., 55122 Mainz, DE; Thiele, Ulrich, Dr.,
63486 Bruchköbel, DE; Klein, Alexander, Dr., 55218
Ingelheim, DE; Schumann, Heinz-Dieter, Dr., 63477
Maintal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verwendung von Copolymeren aus Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinimiden und ggf. weiteren ethylenisch ungesättigten damit copolymerisierbaren Monomeren

⑤7 Die Verwendung von Copolymeren erhältlich durch Polymerisation von
(i) 30 bis 99 Gew.-% Methylmethacrylat MMA;
(ii) 1 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel I

denriß beim Schmelzspinnen oder Nachverarbeitungseigenschaften der Garne.



(I) ,

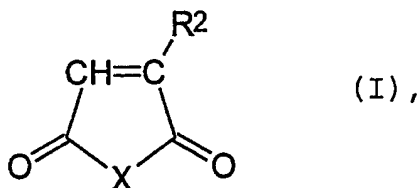
worin
X für O oder NR¹ steht und
R¹ für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₅-C₇)-Aryl steht, und
R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und ggf.
(iii) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit (i) und/oder mit (ii) copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus α-Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von (i) verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht;
als Zusatz zu auf Polyalkylenterephthalaten beruhenden Faserpolymeren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Faserpolymers, verbessert deren Schmelzspinneigenschaften, wie Bruchdehnung, Fa-

BEST AVAILABLE COPY

DE 197 33 799 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren, die erhältlich sind durch Polymerisation von

- (i) 30 bis 99 Gew.-% Methylmethacrylat MMA;
- (ii) 1 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel I



worin

X für O oder NR¹ steht und

R¹ für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₅-C₇)-Aryl steht, und

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und ggf.

(iii) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit (i) und/oder mit (ii) copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus α -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von (i) verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht.

Insbesondere beschreibt die vorliegende Erfindung die Verwendung von solchen an sich bekannten Copolymeren bei der Herstellung von Polyesterfasern.

Im Stand der Technik ist es bekannt, Polymermischungen aus Polyester und geringen Mengen eines zweiten Polymeren mit hohen Geschwindigkeiten zwischen 1500 und 8000 m/min zu Polyestergeräten zu verspinnen. Zum speziellen Stand der Technik werden u. a. die

D1 = EP-A-0 047 464,

D2 = EP-A-0 049 412 sowie die

D3 = DE-A-42 08 916 genannt.

So beschreibt die D1 definierte Mischungspolymere für Polyester. Neben einer Reihe von acrylischen Polymeren wird dort insbesondere als polymeres Zusatzmittel für Polyethylenglykoltetraphthalat der Polymethacrylsäuremethylester empfohlen. Spätestens bei einer Spinnengeschwindigkeit von 7500 m/min sind bei seiner Verwendung jedoch Fadenbrüche zu verzeichnen.

Aus der D2 ist ein Verfahren zum Herstellen eines Polyester-Multifilament-Garnes bekannt, bei dem man zunächst eine Polymerzusammensetzung (I) schmilzt, die aus Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat oder Polytetramethylenterephthalat oder einer Polymerzusammensetzung zusammengesetzt ist, welche mindestens zwei der genannten Polyester umfaßt, sowie eine Polymerzusammensetzung (II), die aus einer Matrix, welche ihrerseits aus Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat oder Polytetramethylenterephthalat oder mindestens zweier der genannten Polyester, sowie aus mindestens einem Polymer des Styrol-, Methacrylat- und/oder -Acrylat-Typs zusammengesetzt ist, welches der Matrix in einer Menge von 0,4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Matrix, zugesetzt wird. Dann extrudiert man die Polymerzusammensetzungen (I) und (II) aus verschiedenen Extrusionsöffnungen, ohne sie zu mischen, wobei man die Extrudate nach dem Abkühlen ohne Zwirnen verdoppelt und das so erhaltene Multifilamentgarn aufwickelt. Gemäß der D2 werden also Polymere des Sty-

rol-, Methacrylat- und/oder Acrylat-Typs eingesetzt, um die Schmelzspinneneigenschaften der Polyester zu verbessern. Insbesondere zeigen die Filamente aus der Gruppe (II) höhere Bruchdehnungswerte, vor allem auch bei höheren Spinnengeschwindigkeiten von bis zu 5000 m/min. Allerdings zeigen auch diese Filamente im Schmelzspinnverfahren bei noch größeren Geschwindigkeiten Probleme, insbesondere erleben sie zu Bruch und Rissen.

Die D3 schließlich offenbart ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehenden, schmelzgesponnenen Fasern durch Aufschmelzen des Faserpolymeren und anschließendem Schmelzspinnen, wobei dem Faserpolymeren 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Faserpolymer, eines in diesem nur teilweise löslichen Polymeren aus im wesentlichen imidisierten Polymethacrylsäurealkylestern, die durch Umsetzung von Polymethacrylsäurealkylestern, deren Estergruppe ein Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen enthält, mit einem primären Amin mit 1 bis 3 C-Atomen zu 50 bis 90% imidisiert sind, und deren Säure- und/oder Anhydrid-Gehalt weniger als 0,25 meq/g beträgt, und ggf. weitere Zusatzstoffe vor dem Schmelzspinnen zugemischt werden.

Die polymeren Zusatzmittel zu den im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehenden Faserpolymeren sind im wesentlichen imidisierte Polymethacrylsäurealkylester, welche als Zusatzstoffe zu den Faserpolymeren die Bruchdehnung gegenüber dem reinen Faserpolymeren erhöhen, auch deswegen, weil diese Stoffe als Faserpolymeres nach der Schmelzspinnung sehr niedrige, i. d. R. unter 10% liegende Bruchdehnungen aufweisen. Dennoch zeigen sich immer wieder Probleme bei den polymeren Zusätzen gemäß der D3, unter anderem bezüglich der Garnqualität sowie der Nachverarbeitungseigenschaften.

Insgesamt zeigen die damit aus dem Stand der Technik bekannten polymeren Zusätze in Form von Polymeren des Styrol-, Methacrylat- und Acrylat-Typs vor allem Mängel bei der thermischen Stabilität. Insbesondere sind die Polymeren nicht ausreichend thermisch stabil, um den Anforderungen bei der Polyesterverarbeitung, insbesondere der Polyethylenterephthalatpolyester-Verarbeitung, welche Bedingungen von 280 bis 295°C über mindestens 15 min erforderlich macht, standzuhalten. So zeigen handelsübliche Formmassen auf PMMA-Basis vollständige Zersetzung zwischen 290 und 375°C. Diese vollständige Zersetzung äußert sich entweder in einer schlechteren Bruchdehnung, in einem Abreißen des Fadens beim Schmelzspinnen oder in schlechten Nachverarbeitungseigenschaften der Garne, d. h. ein verschlechtertes Zwirn- und/oder Fachungsverhalten.

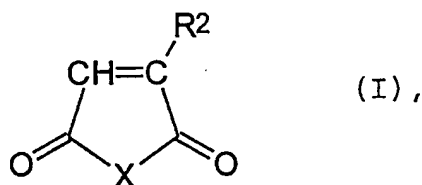
Die imidisierten Polymethacrylsäurealkylester besitzen zwar eine über dem Imidisierungsgrad einstellbare Glastemperatur und relativ hervorragende thermische Stabilität, nachteilig ist jedoch deren Herstellung in zwei Stufen. Zunächst wird MMA zu PMMA polymerisiert, welches in einer polymeranalogen Reaktion mit Ammoniak oder primären Aminen in der Schmelze oder in Lösung zu Polymethacrylimid umgesetzt wird. Dabei müssen das Reaktionsprodukt Methanol, Lösungsmittel und Reste des Amins in einem Entgasungsextruder entfernt werden. Werden diese Verunreinigungen nicht entfernt, neigt auch ein Faserpolymeres mit Polymethacrylimidzusatz zu einem Versagen bei der Schmelzspinnverarbeitung, d. h., die Stabilität der Schmelze ist nicht ausreichend, um den Anforderungen bei der PET-Verarbeitung standzuhalten.

Daneben führt das zweistufige Verfahren, welches eine polymeranaloge Reaktion einschließt, zu insgesamt relativ hohen Herstellkosten.

Erfindungsgemäß wurde nun überraschend gefunden, daß die Verwendung von Copolymeren erhältlich durch Polyme-

risation von

- (i) 30 bis 99 Gew.-% Methylmethacrylat MMA;
(ii) 1 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel I



worin

X für O oder NR¹ steht und

R¹ für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₅-C₇)-Aryl steht, und

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und ggf.

(iii) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit (i) und/oder mit (ii) copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus α -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von (i) verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht;

als Zusatz zu auf Polyalkylenterephthalaten beruhenden Faserpolymeren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Faserpolymers, zur Verbesserung der Schmelzspinneigenschaften, die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme überwinden kann.

Insbesondere können die erfindungsgemäß zu verwendenden, an sich bekannten Copolymere nach einfachen Herstellungsverfahren kostengünstig produziert werden. Sie weisen eine hervorragende thermische Stabilität auf. Sie verfügen über eine Glastemperatur, die ausreichend hoch ist, um ein Verkleben der Fasern bei Verarbeitung durch an der Faseroberfläche befindlichen Additivanteilen zu vermeiden. Schließlich wird die Garnqualität von Polyestergeräten nicht nachteilig durch Zusätze der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere beeinflusst.

Ebenso wie die Nachverarbeitungseigenschaften der Garne durch den erfindungsgemäßen Zusatz nicht verändert werden.

Schließlich resultiert eine überraschend hohe Produktivitätssteigerung, die so ohne weiteres nicht vorhersehbar war.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere werden in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Faserpolymere, mithin also auf die Polyalkylenterephthalate, eingesetzt. Dabei ist die Menge des verwendeten Copolymeren von einiger Bedeutung. Liegt die Menge unterhalb von 0,1 Gew.-%, werden die Schmelzspinneigenschaften des Faserpolymeren nicht hinreichend verbessert, so daß Spinnungsgeschwindigkeiten von >5000 m/min in aller Regel nicht erzielbar sind, ohne, daß Fadenbrüche verzeichnet werden müssen. Liegt die Menge über 5 Gew.-%, bezogen auf das Faserpolymer, so wird im allgemeinen kein weiterer Vorteil gewonnen. Vielmehr wird die polymere Zusammensetzung aus Faserpolymeren und erfindungsgemäßem Copolymer durch noch höhere Copolymeranteile relativ teuer.

In einer bevorzugten Ausführungsform kennzeichnet sich die erfindungsgemäße Verwendung dadurch, daß ein oder mehrere erfindungsgemäß zu verwendende Copolymere als Zusatz zu Polyalkylenterephthalaten in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% zur Verbesserung der Schmelzspinneigen-

schaften eingesetzt werden.

Weiters ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Copolymere in einer Menge von 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Faserpolymere, zugesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymere in einer Menge von 0,5 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Faserpolymere. Optimal sind Mengen im Bereich von 1 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Faserpolymere.

Beim erfindungsgemäß als Additiv zu Faserpolymeren, welche auf Polyalkylenterephthalaten beruhen, zu verwendenden Copolymeren handelt es sich um ein Copolymeres, welches durch Copolymerisation von wenigstens zwei verschiedenen Monomeren erhältlich ist. D. h. es werden auch Terpolymere und Polymere aus vier oder mehr verschiedenen Monomeren umfaßt.

Die Komponente (i)

Die Komponente (i) ist Methylmethacrylat. Dieses ist kommerziell erhältlich und somit verfügbar. Die Menge der Komponente (i) liegt im Rahmen der Erfindung im Bereich zwischen 30 und 99 Gew.-%, wobei die Komponenten (i), (ii) und (iii) zusammen 100 Gew.-% ergeben müssen.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge der Komponente (i) 30 bis 85 Gew.-%. In einer weiters bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge der Komponente (i) 45 bis 85 Gew.-%.

Die Komponente (ii)

Die Komponente (ii) ist eine essentielle Komponente und damit notwendigerweise am Aufbau des erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymeren beteiligt.

Hierbei handelt es sich im Rahmen der Erfindung um Verbindungen der allgemeinen Formel (I), welche im wesentlichen Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, N-substituierte Maleinimide sowie N-substituierte Methylmaleinimide einschließt. Die hierzu gehörenden N-substituierten Verbindungen sind im allgemeinen (C₁-C₈)-Alkyl-, (C₃-C₈)-Cycloalkyl- oder (C₅-C₇)-Aryl-substituiert. Zu den als Substituenten möglichen (C₁-C₈)-Alkylen gehören verzweigte und unverzweigte Reste. Insbesondere gehören hierzu Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl und n-Octyl; zu (C₃-C₈)-Cycloalkyl zählen insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl; zu (C₅-C₇)-Aryl zählen insbesondere Phenyl- und Benzyl-Reste.

Ganz besonders bevorzugt von den Resten R¹ sind (C₄-C₈)-Alkyl sowie (C₆-C₇)-Cycloalkyl.

Besonders bevorzugte Vertreter, welche zur Komponente (ii) gehören, sind unsubstituiertes Maleinimid, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Methylmaleinimid, n-Cyclohexylmaleinimid, n-Phenylmaleinimid sowie Benzylmaleinimid.

Die Komponente (ii) wird im allgemeinen in einer Menge zwischen 1 und 70 Gew.-% bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen im Bereich zwischen 5 und 40 Gew.-%. Ganz besonders zweckmäßig sind Mengen im Bereich zwischen 10 und 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (i) bis (iii).

Die Komponente (iii)

Es handelt sich bei der Komponente (iii) um eine optionale Komponente. Obwohl die erfindungsgemäß zu erzie-

lenden Vorteile bereits durch Copolymere, welche Komponenten aus den Gruppen (i) sowie (ii) aufweisen, erreicht werden können, treten die erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile am ausgeprägtesten hervor, wenn am Aufbau des erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymere weitere Monomere aus der Gruppe (iii) beteiligt sind. So weisen besonders zweckmäßig einsetzbare Copolymere einen Anteil von 1 bis 30 Gew.-% an der Komponente (iii) auf.

Die dritte Komponente (iii) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß sie keinen nachteiligen Effekt auf die Eigenschaften des erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren hat.

Die Komponente (iii) kann u. a. deswegen eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Copolymeren auf erwünschte Weise zu modifizieren, beispielsweise durch Steigerungen oder Verbesserungen der Fließeigenschaften, wenn das Copolymer auf die Schmelztemperatur erhitzt wird, oder zur Reduzierung einer Restfarbe im Copolymer oder durch Verwendung eines polyfunktionellen Monomeren, um auf diese Art und Weise ein gewisses Maß an Vernetzung in das Copolymer einzuführen.

Daneben kann (iii) auch so gewählt werden, daß eine Copolymerisation von Komponenten (ii) und (i) überhaupt erst möglich oder unterstützt wird, wie im Fall von MSA und MMA, die an sich nicht copolymerisieren, jedoch bei Zusatz einer dritten Komponente wie Styrol problemlos copolymerisieren.

Zu für diesen Zweck geeigneten Monomeren gehören u. a. Vinylester, Ester der Acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethylacrylat, Ester der Methacrylsäure, die sich von Methylmethacrylat unterscheiden, beispielsweise Butylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, α -Methylstyrol und die verschiedenen halogensubstituierten Styrole, Vinyl- und Isopropenylether, Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol. Die Farbverminderung des Copolymeren kann beispielsweise besonders bevorzugt durch Einsatz eines elektronenreichen Monomeren, wie beispielsweise eines Vinylethers, Vinylacetat, Styrol oder α -Methylstyrol, erreicht werden.

Besonders bevorzugt unter den Verbindungen der Komponente (iii) sind aromatische Vinylmonomere, wie beispielsweise 3 Styrol oder α -Methylstyrol. Diese werden, sofern sie zur Herstellung des Copolymeren, welches erfindungsgemäß verwendet wird, eingesetzt werden, in einer Menge von 1 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponenten (i) bis (iii), eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere ist an sich bekannt. Sie können in Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Hilfreiche Hinweise finden sich hinsichtlich der Substanzpolymerisation bei Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), Seite 1145ff. Hinweise zur Lösungspolymerisation findet man eben dort auf Seite 1156ff. Die Suspensionspolymerisationstechnik wird eben dort auf Seite 1149ff beschrieben, während die Emulsionspolymerisation eben dort auf Seite 1150ff ausgeführt und erläutert wird.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung Perlpolymerisate, d. h., es handelt sich um einen Spezialfall der Suspensionspolymerisation, bei welchem die Perlgröße in einem üblicherweise besonders günstigen Bereich liegt. Besonders bevorzugt liegen die erfindungsgemäß durch beispielsweise Einmischen in die Faserpolymeren zu verwendenden Copolymere in Form von Teilchen in der Größe von 0,1 bis 1,0 mm vor. Es sind jedoch auch größere oder kleinere Granulate oder Perlen einsetzbar.

Das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß zu

verwendenden Copolymere liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 20 000 und 300 000. Bevorzugt ist der Bereich von M_w 80 000 bis 150 000, wobei das Molekulargewicht M_w jeweils auf die Viskosität der Polyesterschmelze abgestimmt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können als weitere Bestandteile Zusatzstoffe enthalten, wie sie für thermoplastische Formmassen üblich sind. Als solche seien beispielsweise genannt: Antistatika, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphite. Diese Zusatzstoffe werden in üblicher Menge, vorzugsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (i) bis (iii), eingesetzt.

Besondere Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung betreffen Copolymere erhältlich durch Polymerisation von

- (i) 30 bis 85 Gew.-%;
- (ii) 5 bis 40 Gew.-%; und ggf.
- (iii) 0 bis 30 Gew.-%

oder

- (i) 45 bis 85 Gew.-%;
- (ii) 10 bis 40 Gew.-%; und ggf.
- (iii) 0 bis 30 Gew.-%.

Im Rahmen der Erfindung wurde nun überraschend gefunden, daß der Zusatz von hierin beschriebenen Copolymeren zu Polymermischungen aus Polyestern bei erhöhten Spinnengeschwindigkeiten von beispielsweise 7500 m/min oder höher zu einer Reduzierung der Fadenbruchzahl führt, ohne die weiteren Spinneneigenschaften nachteilig zu beeinflussen.

Selbst bei so hohen Spinnengeschwindigkeiten wie beispielsweise 8000 m/min ergeben sich für den erfindungsgemäßen Copolymereinsatz bei Schmelzspinnverarbeitung von Polyesterfaserpolymeren sehr niedrige Fadenbruchzahlen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere verbessern die Schmelzspinneneigenschaften von Polyalkylenterephthalaten. Hierzu zählen insbesondere Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat oder Polytetramethylenterephthalat oder Polymerzusammensetzungen, welche mindestens zwei der genannten Polyester umfassen. Besonders günstig wirken sich die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere zusammen mit Faserpolymeren auf, wobei sich als Faserpolymere alle hochschmelzenden fadenbildenden Polyester eignen, insbesondere solche, welche vorwiegend, d. h. mindestens zu 80%, aus Ethylenglykolterephthalat-Einheiten bestehen. Die restlichen Dicarbonsäure- und Diolkomponenten dieser (Co-)polyester können die bei der Herstellung verstreckter Polyestergerichte üblichen Komponenten, wie beispielsweise Isophthalsäure, p,p-Diphenyldicarbonsäure, alle möglichen Naphthalindicarbonsäuren, Hexahydroteterephthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Glykole, wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen- und Decamethylen glykol usw. sein. Ganz besonders bevorzugter Polyester ist Polyethylenglykolterephthalat.

Von besonderem Interesse ist auch die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen Copolymere zur Produktivitätssteigerung bei unveränderter Garnqualität und Nachverarbeitungseigenschaften von PET-POY.

Die bevorzugten Polyester sollen eine möglichst hohe Viskosität, d. h. mindestens eine Lösungsviskosität von mehr als 1,5 besitzen, gemessen in 1%iger m-Kresol-Lö-

sung bei 20°C. Die angestrebten hohen Viskositätswerte können mit Hilfe bekannter Verfahren erzielt werden, wie z. B. der Kondensation in der Schmelze, einer zusätzlichen Nachkondensation in der Schmelze, ohne oder mit Kondensationsbeschleuniger, oder der Nachkondensation im festen Zustand.

Obwohl die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere ebenso wie deren Herstellung an sich bekannt war, war die erfindungsgemäße Verwendung und Eignung der Copolymere für die Verbesserung der Schmelzspinneneigenschaften von Polyester-Filamentgarnen nach dem Schnellspinnen und Superschnellspinnen mit Abzugsgeschwindigkeiten von 500 bis 10 000 m/min und mehr nicht bekannt. Daß hierbei sogar in bevorzugter Weise in aller Regel mit Zusammensetzungen von unter 1 Gew.-% gearbeitet werden kann, d. h., das Copolymer wird nur in einer Menge von 1 Gew.-% bezogene auf die Faserpolymeren eingesetzt, und daß sich bei einer solchen Verfahrensweise darüber hinaus in überraschender Weise bei den endverstrickten Garnen eine Erhöhung des Anfangsmoduls der Polyester-Filamentgarne erzielen läßt, war dem bekannten Stand der Technik nicht entnehmbar.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere werden den Faserpolymeren auf übliche Weise zugemischt. Die Zumischung der Zusatzstoffe zu den Polyalkylenterephthalaten, bevorzugt zum Polyethylenterephthalat, erfolgt günstigerweise vor dem Extruder, wobei das Faserpolymer und die Zusatzstoffe in Granulatform vorliegen sollten. Der Extruder sorgt hierbei bei der Aufschmelzung der Granulate für eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe im Faserpolymer. Weitere statische und/oder dynamische Mischer können in der Schmelzeleitung und/oder direkt vor dem Spinnpack vorgesehen sein.

Die Zumischung kann aber auch derart erfolgen, daß die Schmelze aus Faserpolymer mit der Schmelze der Zusatzstoffe über statische und/oder dynamische Mischer vermischt wird.

Die Faserpolymere, mit welchen die erfindungsgemäßen Copolymere verwendet werden, eignen sich praktisch für alle bekannten spinnverfahren, wobei jedoch auf eine ausgeprägte Retard-Cooling-Zone verzichtet werden sollte. Ein kurzes, die Kühlluft von der Spindüse abhaltendes, an die Spindüse anschließendes Rohr begünstigt den Schmelzspinnvorgang. Eine Länge von wenigen Zentimeter für dieses Rohr hat sich bestens bewährt. Die erhältlichen Fasern lassen sich praktisch bei allen technisch möglichen Aufwickelgeschwindigkeiten, insbesondere bei Aufwickelgeschwindigkeiten von 500 bis 10 000 in/min problemlos herstellen. U. a. lassen sich aus Faserpolymeren, mit welchen die erfindungsgemäßen Copolymere verwendet wurden, selbst bis zu Aufwickelgeschwindigkeiten von bis 8000 m/min teilweise orientierte Garne, d. h. Garne, die noch nicht auf die für den jeweiligen Einsatzzweck erforderliche Bruchdehnung verstreckt sind, herstellen. Diese Garne sind somit bestens für die Weiterverarbeitung geeignet. Textile Garne lassen sich beispielsweise ohne weiteres zu texturierten Garnen mit den hierzu üblichen Verfahren weiterverarbeiten.

Industrielle Garne sind für die Herstellung von Reifenkorden bestens geeignet.

Als Schmelzspinnverfahren eignen sich besonders Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-PS 29 25 006 beschrieben sind.

Das nachfolgende Herstellungsbeispiel für ein erfindungsgemäß einzusetzendes Copolymer erläutert die Erfindung.

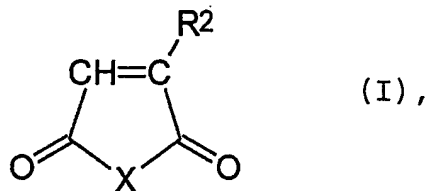
Eine Lösung aus 770 Teilen MMA, 150 Teilen Cyclohexylmaleinimid, 80 Teilen Styrol, 1,4 Teilen Thioglykolsäure-

2-ethylhexylester, 0,9 Teilen t-Dodecylmercaptan, 0,5 Teilen Stearinsäure und 2,5 Teilen Dilauroylperoxid wurde in 1000 Teilen Wasser und 3,25 Teilen Degapas® 8105 S suspendiert und nach dem Suspensionsverfahren 2 Stunden bei 80°C und eine Stunde bei 94°C polymerisiert.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren erhältlich durch Polymerisation von

- (i) 30 bis 99 Gew.-% Methylmethacrylat MMA;
- (ii) 1 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel I



worin

X für O oder NR steht und

R¹ für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₅-C₇)-Aryl steht, und

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und ggf.
(iii) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit (i) und/oder mit (ii) copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus α-Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von (i) verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht;

als Zusatz zu auf Polyalkylenterephthalaten beruhenden Faserpolymeren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Faserpolymers, zur Verbesserung der Schmelzspinneneigenschaften.

2. Verwendung nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 in einer Menge von 0,2 bis 1,5 Gew.-%.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einer Menge von 0,5 bis 1,2 Gew.-%.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche von Copolymeren erhältlich durch Polymerisation von

- (i) 30 bis 85 Gew.-%;
- (ii) 5 bis 40 Gew.-%; und ggf.
- (iii) 0 bis 30 Gew.-%.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche von Copolymeren erhältlich durch Polymerisation von

- (i) 45 bis 85 Gew.-%;
- (ii) 10 bis 40 Gew.-%; und ggf.
- (iii) 0 bis 30 Gew.-%.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche von Copolymeren, worin (ii) eine Verbindung der Formel (I) ist, mit X = NR¹, R¹ = (C₄-C₈)-Alkyl oder (C₆-C₇)-Cycloalkyl und R² = H.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche von Copolymeren, erhältlich durch Polymerisation von (i), (ii) und (iii), worin die Komponente (iii) in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% eingesetzt wird.

9. Verwendung nach Anspruch 8, worin (iii) Styrol ist.

10. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche von Copolymeren erhältlich durch Polymerisation von (i), (ii) und (iii), worin die Komponente (ii) N-Cyclohexylmaleinimid ist.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, worin die Komponente (ii) N-Phenylmaleinimid ist. 5

12. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, worin die Komponente (ii) Maleinsäureanhydrid ist. 10

13. Verwendung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Produktivitätssteigerung bei unveränderter Garnqualität und Nachverarbeitungseigenschaften von PET-POY.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65